

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

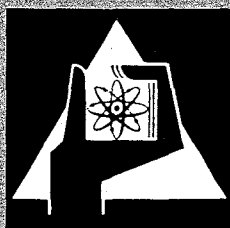
Februar 1971

KFK-1325

Institut für Heiße Chemie

Einige Untersuchungen zur Hochdruckfluorierung von binären und ternären Fluoriden einiger Lanthaniden- und Actinidenelemente

H. O. Haug, K. Hansmann



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1971

KFK-1325

Institut für Heisse Chemie

Einige Untersuchungen zur Hochdruckfluorierung von
binären und ternären Fluoriden einiger Lanthaniden-
und Actinidenelemente

von

H.O. HAUG und K. HANSMANN

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Terbiumtetrafluorid wurde im Fluorstrom als auch bei hohem Druck dargestellt. Mit Praseodymium-trifluorid dagegen erfolgte auch bei 350 atü Fluor keine Reaktion. Bei der thermogravimetrischen Untersuchung von TbF_4 erfolgte ein Abbau im Vakuum bereits bei Raumtemperatur und verstärkte sich beim Erwärmen auf ca. $330^\circ C$. Zwischen 370 und 500° fand eine rasche Zersetzung zum Trifluorid statt.

In der Reihe der Fluorkomplexe mit 6-wertigen Actiniden wurde $NaUF_7$ und Na_2UF_8 durch Thermogravimetrie und Röntgenbeugung untersucht. Der thermische Abbau von $NaUF_7$ im Vakuum erfolgte durch Abspaltung von UF_6 in zwei Stufen. Zwischen 60 und $145^\circ C$ bildete sich Na_2UF_8 und von 150 bis 240° NaF . Der Rückstand enthielt jedoch auch kleine Mengen $U(V)$ und $U(IV)$, was auf eine gleichzeitige geringe Abspaltung von Fluor schließen läßt.

Abstract

Terbium-tetrafluoride was prepared in a fluorine gas stream and at high fluorine pressure. With praseodymium-trifluoride, however, no reaction occurred even at 350 atm of fluorine. The thermogravimetric analysis (TGA) of TbF_4 in vacuum shows a decomposition already at room temperature which increases with heating to about $330^\circ C$. A rapid decomposition followed between 370 and 500° .

In the series of fluoro-complexes of hexavalent actinides the compounds $NaUF_7$ and Na_2UF_8 were investigated by TGA and x-ray diffraction. The decomposition of $NaUF_7$ in vacuum occurred by liberation of UF_6 in two steps. Na_2UF_8 was formed between 60 and $145^\circ C$, and NaF between 150° and $240^\circ C$. The residue contained also small amounts of $U(V)$ and $U(IV)$, which indicates the minor but simultaneous liberation of fluorine during the second part of the decomposition.

Inhaltsverzeichnis

1. Durckfluorierung von Terbium- und Praseodymium-
verbindungen
 - 1.1 Einleitung
 - 1.2 Darstellung und thermogravimetrische Analyse
von Terbiumtetrafluorid
 - 1.3 Druckfluorierung von Praseodymiumverbindungen

2. Anwendung der Druckfluorierung zur Darstellung
ternärer Actiniden(VI)-fluoride.
 - 2.1 Einleitung
 - 2.2 Darstellung von Natrium-fluorouranat(VI)
 - 2.3 Röntgenpulveraufnahmen von NaUF_7
 - 2.4 Thermogravimetrie von NaUF_7 und Na_2UF_8

3. Experimenteller Teil
 - 3.1 Fluorapparatur
 - 3.2 Autoklav
 - 3.3 Thermogravimetrie
 - 3.4 Röntgenbeugung und Absorptionsspektroskopie

4. Literaturverzeichnis

Eingereicht im Februar 1971

1. Druckfluorierung von Terbium- und Praseodymiumverbindungen

1.1 Einleitung

Im Rahmen einer Untersuchung von vierwertigen Lanthanidenverbindungen waren die Darstellungsbedingungen und die thermische Stabilität der Tetrafluoride und Fluorokomplexe von Interesse.

Terbiumtetrafluorid wurde zuerst von B.B. CUNNINGHAM et al. ¹⁾ durch Reaktion von Fluor mit Terbiumtrifluorid bei 320° dargestellt. Das kristalline TbF₄ hat monokline Symmetrie und ist isotyp mit den Tetrafluoriden von Cer und den Actiniden. Die Verbindung ist ziemlich beständig gegen Feuchtigkeit.

Unter den Bedingungen, die zur Bildung von CeF₄ und TbF₄ führten, fand keine Oxidation von Praseodymium(III)-salzen mit Fluor statt. Daraus folgerten CUNNINGHAM et al. ¹⁾, daß PrF₄ bei Raumtemperatur nicht stabil ist.

Die Fluorierung von Mischungen von Alkalifluoriden mit PrF₃ führte zu Fluorokomplexen des vierwertigen Praseodymiums ²⁾³⁾⁴⁾. Durch Behandeln von Na₂PrF₆ mit wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff bei Raumtemperatur konnten J. SORIANO et al. ⁵⁾ erstmals Praseodymiumtetrafluorid darstellen. Dies wurde von L.B. ASPREY et al. ⁴⁾ bestätigt, die außerdem durch Röntgenbeugungsaufnahmen fanden, daß PrF₄ wie die anderen Lanthaniden- und Actinidentetrafluoride monokline Kristallstruktur besitzt.

Verbindungen mit vierwertigem Neodymium oder Dysprosium wurden von L.B. ASPREY durch Oxidation von Cäsium- oder Rubidium-Lanthanidenchloriden⁶⁾ oder von Cs_3DyF_6 ⁷⁾ mit Fluor bei 100 - 400°C und Drucken bis ca. 4 atü erhalten. Die Präparate enthielten bis 80 % Dy(IV) mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung Cs_3DyF_7 .

1.2 Darstellung und Thermogravimetrie von Terbiumtetrafluorid

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Terbiumtetrafluorid wurde das Trifluorid verwendet, das aus saurer Terbium(III)-Lösung mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure ausgefällt und bei ca. 80° über Nacht getrocknet wurde.

Durch Fluorierung von TbF_3 wurde sowohl im Fluorstrom (7 Stunden bei 380°C) als auch im Autoklav (150 - 250 atü Fluor, 305 - 420°) TbF_4 erhalten. Im Reaktionsprodukt war kein TbF_3 durch Röntgenbeugung nachweisbar.

Die thermogravimetrische Untersuchung erfolgte im Vakuum von 10^{-4} Torr und ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bereits bei Raumtemperatur war ein Gewichtsverlust des TbF_4 zu beobachten, der beim Erwärmen bis ca. 330° zunahm. Zwischen 370 und 500° erfolgte ein rascher Abbau zum Trifluorid. Röntgenpulveraufnahmen des Rückstands zeigten reines Terbiumtrifluorid.

Tabelle 1 Thermogravimetrische Analyse von TbF_4

Probe Nr.	Druck	Aufheizgeschwindigkeit	langsamer Abbau	rascher Abbau
	[Torr]	[grad/min]	[°C]	[°C]
1	10^{-4}	3,4	25 - 360	445 - 520
2	10^{-4}	3,5	25 - 410	425 - 540
3	10^{-4}	4,3	25 - 320	370 - 485
4	10^{-4}	2,6	25 - 312	-
		0,67	312 - 336	-

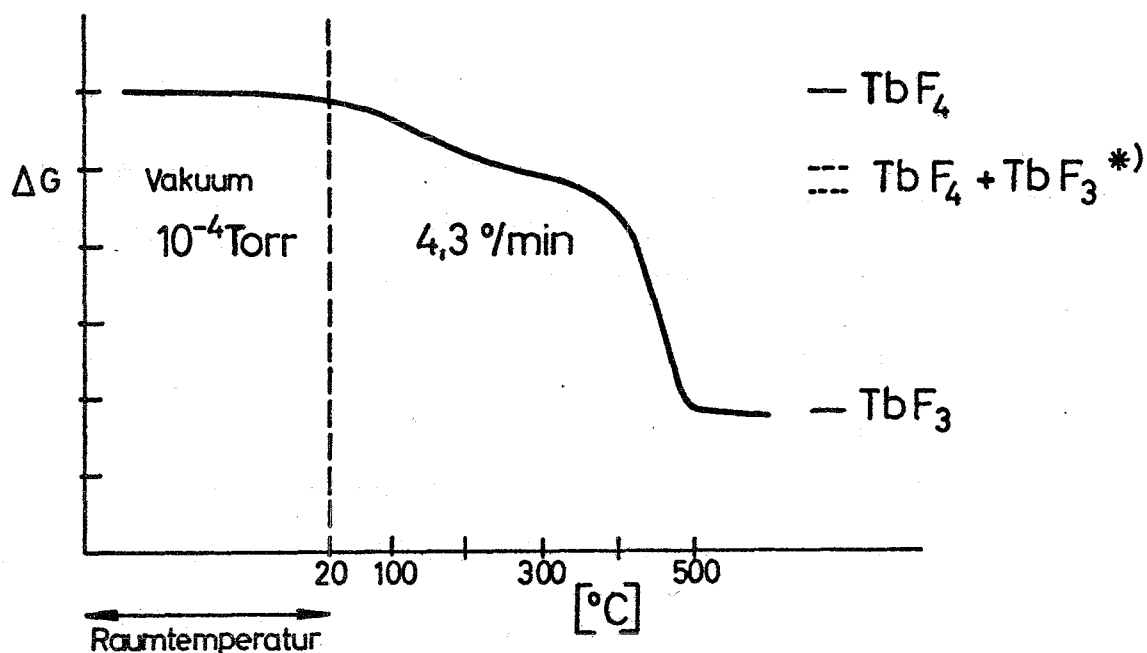


Fig. 1 Thermogravimetrische Kurve von TbF_4

*) In diesem Bereich liegen zwei Phasen vor.

Die in Fig. 1 dargestellte Zersetzungskurve läßt ein intermediäres Fluorid der ungefähren Zusammensetzung $TbF_{3,6 - 3,7}$ erwarten. Eine röntgenografische Überprüfung dieser Stufe ergab jedoch keine neue Phase, sondern nur ein Gemisch von TbF_4 und TbF_3 .

1.3 Druckfluorierung von Praseodymiumverbindungen

Bei mikrochemischen Versuchen zur Darstellung von Actiniden-tetrafluoriden wurden auch einzelne Kationenaustauscherperlen (DOWEX 50), die mit Praseodymium beladen waren, zuerst bei niedrigem Fluordruck verbrannt und dann bei hohem Druck fluoriert. Unter Bedingungen, die zur Bildung von Terbiumtetrafluorid führten, wurde nur PrF_3 erhalten. Diese Experimente sind in Tabelle 2 zusammen mit einem makrochemischen Versuch im Laborautoklav aufgeführt.

Tabelle 2

Versuchs-Nr.	maximale Temp.	Druck	Zeit bei max.Temp.	Abkühlung	Röntgenpulveraufnahmen
	[°C]	[atü]	[h]		
1	405	93	17	schnell	PrF_3
2	403	25	16	schnell	PrF_3
3	508	146	2	schnell	PrF_3 , sehr gut kristallisiert
4 ⁺)	320	347	1	langsam	
	↳ 200	295	10		PrF_3

⁺) Makroversuch im Laborautoklav; Ausgangsmaterial war wasserfreies PrF_3 .

Während sich Terbiumtrifluorid bereits mit ca. 1 atm Fluordruck zum Terbiumtetrafluorid oxidieren läßt, gelingt dies beim PrF_3 auch bei hohem Druck nicht. Umgekehrt scheint sich sogar auf anderem Wege erhaltenes PrF_4 beim Erwärmen in Fluoratmosphäre zum PrF_3 zu zersetzen⁸⁾.

2. Anwendung der Druckfluorierung zur Darstellung ternärer Actiniden(VI)-fluoride

2.1 Einleitung

Ternäre Fluoride von sechswertigen Actinidenelementen mit Alkalifluoriden sind bisher nur vom Uran(VI) bekannt.

Durch Reaktion von Uranhexafluorid mit Alkalifluoriden, insbesondere Natriumfluorid, gelang es zuerst nur Zusammensetzungen von $\text{NaF} : \text{UF}_6$ von ca. 3 : 1 zu erreichen⁹⁻¹²⁾. Später konnte die Verbindung $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_6$ nachgewiesen werden¹³⁻¹⁵⁾, es ergab sich jedoch kein röntgenografischer Hinweis für eine Verbindung $3\text{NaF} \cdot \text{UF}_6$ (Na_3UF_9)¹⁶⁾.

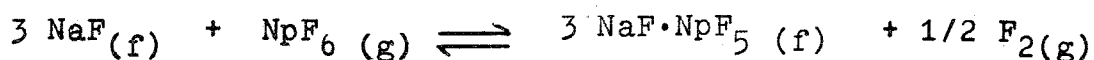
N.S. NIKOLAEV und V.F. SUKHOVERKHOV¹⁷⁾ stellten in flüssigem Chlortrifluorid als Lösungsmittel die 1 : 1-Komplexe CsUF_7 und NH_4UF_7 dar. NH_4UF_7 wurde auch von B. VOLAVSEK¹⁸⁾ mit einer Suspension von NH_4F in Tetrachloräthan erhalten. J.G. MALM et al.¹⁶⁾ konnten dann die 1:1-Komplexe NaUF_7 und KUF_7 durch Reaktion vom UF_6 mit NaF oder KF , das in n-Perfluorheptan suspendiert war, darstellen. Schließlich konnte S. KATZ¹⁹⁾ zeigen, daß sich UF_6 an NaF , das durch Adsorption und Desorption von HF aktiviert wurde, bis zur Zusammensetzung von Na_2UF_8 anlagert. Wurde diese Verbindung thermisch zersetzt und erneut UF_6 angelagert, so entstand der 1:1-Komplex NaUF_7 .

Während NaUF_7 schon bei Raumtemperatur UF_6 abspaltet¹⁶⁾, zersetzt sich Na_2UF_8 erst oberhalb 170° unter Bildung von UF_6 ²⁰⁾. Ebenso spaltet KUF_7 beim Erwärmen UF_6 ab¹⁵⁾²¹⁾, nicht mehr jedoch die Verbindungen K_2UF_8 ²⁰⁾, RbUF_7 ²¹⁾,

CsUF_7 ²¹⁾ oder Cs_2UF_8 ²⁰⁾. Sie zersetzen sich durch Abspaltung von Fluor und Reduktion zu niederen Oxidationsstufen. Während Lithiumfluorid keine Verbindung mit UF_6 eingeht, nimmt die Stabilität der Komplexe von Natrium zum Cäsium stark zu.

Bei Versuchen Neptuniumhexafluorid oder Plutoniumhexafluorid an Alkalifluoriden zu sorbieren, konnten bisher nur ternäre Fluoride mit Np(V) bzw. Pu(V) und Pu(IV) erhalten werden.

L. TREVORROW et al.²²⁾ fanden die Gleichgewichtsreaktion



und konnten die Gleichgewichtsdrucke von Fluor und Neptuniumhexafluorid im Temperaturbereich 250 - 400°C messen, sowie die Verbindung Na_3NpF_8 charakterisieren.

Bei der Sorption von Plutoniumhexafluorid an eine Reihe anorganischer Fluoride erhielten S. KATZ und G.I. CATHERS²³⁾ bei 300° mit Lithiumfluorid einen Fluorokomplex der wahrscheinlichen Zusammensetzung Li_4PuF_8 mit vierwertigem Plutonium. Bei niedrigeren Temperaturen entstehen Produkte mit einer mittleren Oxidationsstufe zwischen Pu(IV) und Pu(V). I. RIHA²⁴⁾ fand bei der Reaktion von Plutoniumhexafluorid mit Cäsiumfluorid Verbindungen mit der möglichen Zusammensetzung Cs_2PuF_6 und CsPuF_6 . Mit Natriumfluorid reagiert Plutoniumhexafluorid unter Bildung von Fluorokomplexen von Pu(IV). I. RIHA und L. TREVORROW²⁵⁾ fanden

als Reaktionsprodukt ein Gemisch von NaF und $3\text{NaF}\cdot\text{PuF}_4$ (aus dem bei Behandlung mit Wasser die Verbindung $\beta_2\text{-Na}_2\text{PuF}_6$ entstand), während V.N. PRUSAKOV et al.²⁶⁾ erwähnten, daneben 30 % eines sechswertigen (nicht näher beschriebenen) Plutoniumkomplexes gefunden zu haben.

Die Darstellung von ternären Fluoriden mit Np(VI) oder Pu(VI) erscheint aussichtsreich, wenn durch hohen Fluordruck der Abspaltung von Fluor, d.h. der Reduktion von Neptunium oder Plutonium entgegengewirkt wird. Die Hochdruckfluorierung ermöglicht außerdem Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen, bei denen eine geringere Zersetzung der Fluorkomplexe zu erwarten ist.

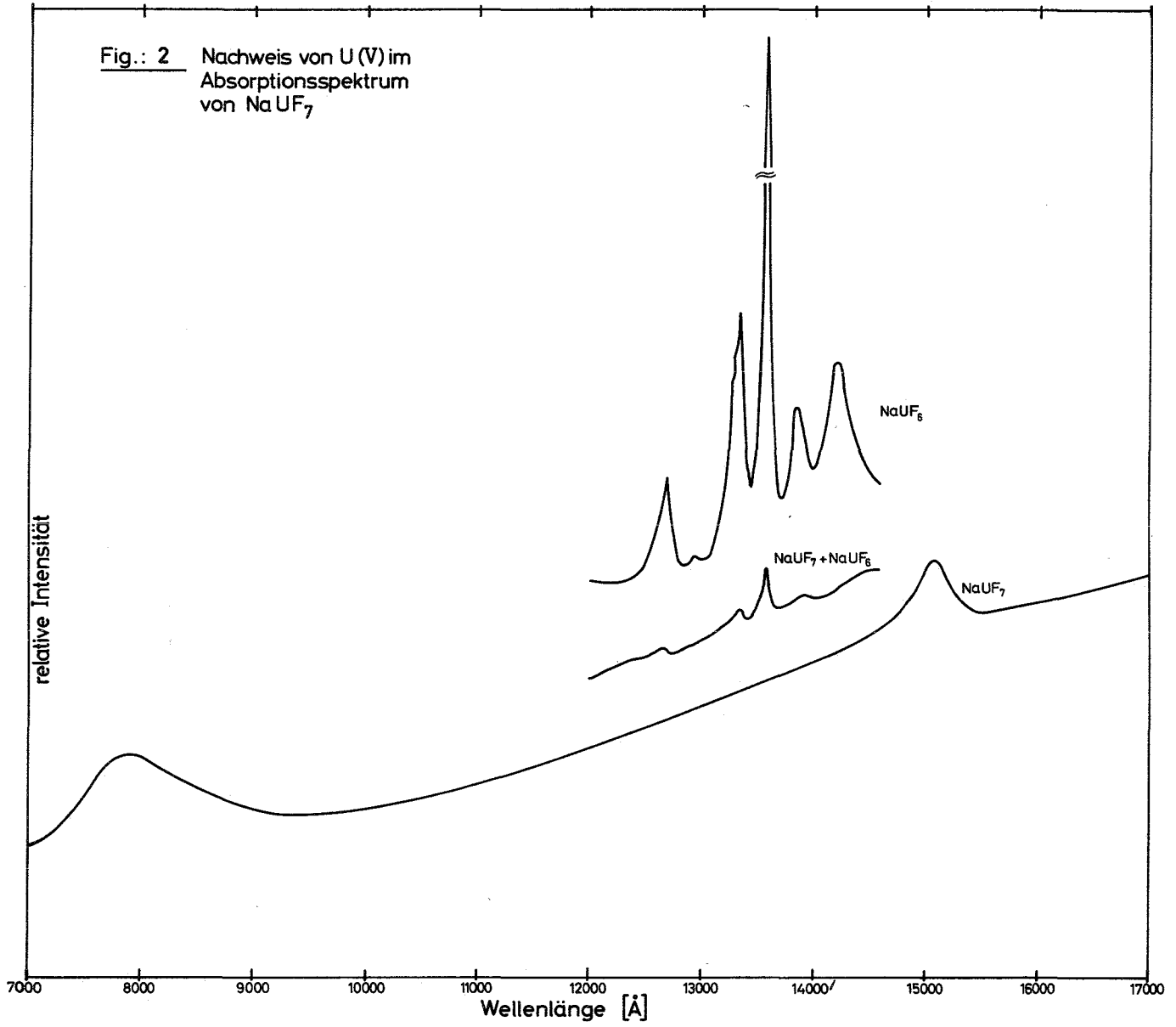
2.2 Darstellung von Natrium-heptafluorouranat (VI)

Für die Anwendung der Druckfluorierung zur Darstellung von Fluorokomplexen mit sechswertigen Actiniden wurde zunächst das System NaF-UF₆ gewählt, da über dieses System schon eine Reihe Untersuchungen vorlagen.

Die Art der kristallinen Phasen wurde durch Röntgenbeugung festgelegt und durch Absorptionsspektrometrie von festen Proben, die mit trockenem Teflonpulver verpreßt worden waren, und von Lösungen die Oxidationsstufe des Urans festgestellt.

Feste Uran(V)-fluorokomplexe besitzen intensive, scharfe Absorptionslinien²⁷⁾ im Bereich 1,3 bis 1,5 μ . NaUF₆ hat eine intensive Bande bei 1,35 μ , die in drei Komponenten aufgespalten ist. Diese Absorptionspeaks erlauben einen empfindlichen Nachweis von festen Phasen mit fünfwertigem Uran, wie in Fig. 2 dargestellt.

Fig.: 2 Nachweis von U(V) im
Absorptionsspektrum
von NaUF_7



Die bereits bekannten Verbindungen Na_2UF_8 (Dinatrium-octafluoruranat(VI)) und NaUF_7 (Natrium-heptafluoruranat(VI)) wurden für Vergleichszwecke nach der Methode von S. KATZ¹⁹⁾ dargestellt. Für die Gewinnung von Na_2UF_8 wurde Natriumfluorid durch Absorption von Fluorwasserstoffgas bei 40°C und Desorption durch langsames Erwärmen auf 250° im Vakuum aktiviert und bei 150° UF_6 angelagert.

Zur Darstellung von NaUF_7 wurde Na_2UF_8 im Vakuum bei 350° zersetzt und erneut UF_6 angelagert. Von den beiden Verbindungen Na_2UF_8 und NaUF_7 wurden DEBYE-SCHERRER-Diagramme und Absorptionsspektren (von Preßlingen mit Teflonpulver) aufgenommen. Die Präparate enthielten nur Uran(VI).

Bei der Darstellung durch Druckfluorierung wurden Gemische von NaF und überschüssigem UF_4 bei 150 bis 180°C und Fluordrücken von $200 - 300$ atü umgesetzt. Nach langsamem Abkühlen und Halten der Temperatur auf 70° konnten sehr hygroskopische Präparate isoliert werden, die teils weiße bis schwach grün-gelbe Pulver teils gesinterte grüne Kristallbrocken waren.

Die weißen pulverförmigen Präparate erwiesen sich durch ihr Röntgenpulverdiagramm als NaUF_7 , in dem durch das Absorptionsspektrum kein oder nur sehr geringe Mengen NaUF_6 nachgewiesen werden konnte.

In den gesinterten grünen Kristallbrocken der dargestellten Präparate war im Absorptionsspektrum häufig NaUF_6 nachweisbar. Daraus kann gefolgert werden, daß ein einmal gesintertes Reaktionsprodukt auch durch Fluor unter hohem Druck nicht mehr völlig zu Uran(VI) oxidiert wurde, wahrscheinlich wegen zu langsamer Diffusion in das Innere der Teilchen.

Tabelle 3 Röntgenpulveraufnahme von NaUF_7

I	d_{gem}	I	d_{gem}
5	5.0211	3	1.6492
10	4.8943	5	1.6277
10	3.9348	2	1.5991
4	3.8687	2	1.5764
3	3.6993	3	1.5458
9	3.1982	3	1.5216
6	2.6916	1	1.5017
1	2.6513	4	1.4833
3	2.4735	3	1.4669
4	2.4140	3	1.4159
5	2.3388	3	1.4049
3	2.1973	1	1.3903
5	2.0572	2	1.3759
5	2.0483	3	1.3601
1	2.0186	2	1.3443
9	1.9590	3	1.3212
4	1.8496	2	1.2955
5	1.8132	2	1.2896
3	1.7869	2	1.2636
1	1.7640	2	1.2421
1	1.7327	1	1.2314
3	1.7012	2	1.2103
3	1.6708		

2.3 Röntgenpulveraufnahme von NaUF_7

Wie vorher erwähnt wurde Natrium-heptafluorouranat(VI) auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Das Röntgenpulverdiagramm beider Präparate war identisch und von guter Qualität. Die geschätzten Intensitäten und die gemessenen D-Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Ein Vergleich mit den bekannten Strukturen von binären und ternären Fluoriden mit einer Koordinationszahl des Zentralatoms gleich oder größer sieben zeigte, daß NaUF_7 eine neue, bisher unbekannte Kristallstruktur besitzt. Eine Indizierung des Pulverdiagramms auf der Basis von orthorhombischer oder höherer Symmetrie schlug fehl. Bei monokliner Symmetrie ist eine Indizierung allgemein nicht möglich und gelang bisher nur in Sonderfällen. Es wurde jedoch versucht, das Pulverdiagramm von NaUF_7 nach dem von W.H. ZACHARIASEN²⁸⁾ bei der Kristallstrukturbestimmung von α -Plutonium angegebenen Rechenverfahren zu indizieren. Dabei ergab sich, daß die Struktur des NaUF_7 mit großer Wahrscheinlichkeit monokline Symmetrie besitzt. Die Interpretation des Pulverdiagramms jedoch ist mehrdeutig und daher nur über Einkristallaufnahmen zu erreichen.

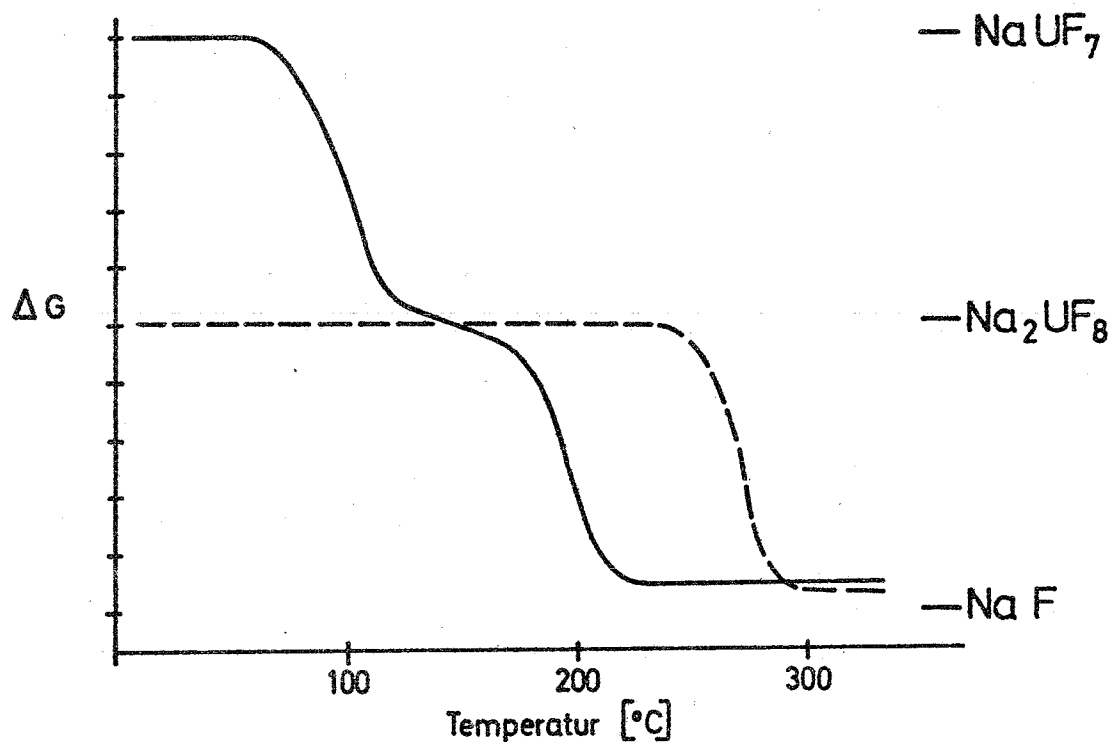
2.4 Thermogravimetrie von NaUF_7 und Na_2UF_8

Der thermische Abbau von NaUF_7 im Vakuum erfolgte, wie die massenspektrometrische und thermogravimetrische Analyse - dargestellt in Fig. 2 - ergab, in zwei Stufen. Die in Tabelle 4 angegebenen Temperaturbereiche wurden bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ Torr und einer Aufheizgeschwindigkeit von $1,1^\circ\text{C}/\text{min}$ gefunden. Sie sind bei höherem Druck oder größerer Aufheizgeschwindigkeit etwas auf die Seite höherer Temperatur verschoben.

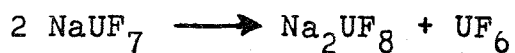
Tabelle 4: Thermogravimetrische Analyse von NaUF_7 und Na_2UF_8

Substanz	Druck [Torr]	Aufheiz- geschwin- digkeit [$^{\circ}/\text{min}$]	Temperatur- intervall [$^{\circ}\text{C}$]	Reaktionsprodukte
NaUF_7	$8 \cdot 10^{-5}$	3,1	110 - 178	(Na_2UF_8)
			178 - 255	Rückstand nicht untersucht
NaUF_7	$4 \cdot 10^{-5}$	1,1	60 - 147	(Na_2UF_8)
			147 - 240	$\text{NaF} + \text{Na}_3\text{UF}_7 (+\text{NaUF}_6)$
NaUF_7	$6 \cdot 10^{-5}$		100 - 172	Na_2UF_8
Na_2UF_8	$4 \cdot 10^{-5}$	2,2	200 - 290	$\text{NaF} + \text{Na}_3\text{UF}_7 + \text{Na}_2\text{UF}_6 (+\text{NaUF}_6)$

Fig. 3 Thermogravimetrie von NaUF_7 und Na_2UF_8

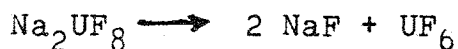


In der ersten Stufe geht NaUF_7 bei ca. $60 - 145^\circ\text{C}$ unter Abspaltung von UF_6 in Na_2UF_8 über,

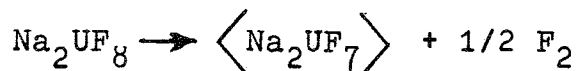


das durch eine Röntgenbeugungsaufnahme identifiziert²⁹⁾ wurde. Bei ca. $150 - 240^\circ$ fand der weitere Abbau des tetragonalen Na_2UF_8 statt. Der Rückstand enthielt neben Natriumfluorid kleine Mengen Uran(IV) und Uran(V) in Form der Verbindungen Na_3UF_7 (tetragonal) und NaUF_6 (kubisch).

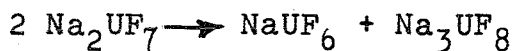
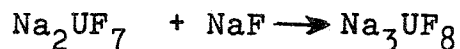
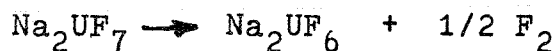
Die gefundenen Gewichtsänderungen und die Zusammensetzung des Rückstands erklären sich durch die überwiegende Freisetzung von UF_6 gemäß



und einer Nebenreaktion von ca. 5 - 10 %, bei der durch Abspaltung von Fluor eine Reduktion des Urans zu U(V) und U(IV) erfolgte. Möglicherweise bildet sich intermediär das instabile Na_2UF_7 ²⁷⁾



für dessen Weiterreaktion verschiedene Wege denkbar sind:



Durch den großen Überschuß an Natriumfluorid wurde das im Rückstand gebundene Uran überwiegend als Na_3UF_7 und/oder Na_3UF_8 gefunden. Beide Verbindungen besitzen nach W. RÜDORFF und H. LEUTNER³⁰⁾ gleiche Röntgenpulverdiagramme mit nur geringfügigen Unterschieden in den Gitterkonstanten.

Etwas höher (200 - 290°) lagen die Zersetzungstemperaturen von Na_2UF_8 , das auf anderem Wege durch die Reaktion von Uranhexafluorid mit aktiviertem Natriumfluorid dargestellt worden war. Der Anteil der Nebenreaktionen stieg auf ca. 17 % und im Rückstand wurde neben Na_3UF_7 und NaUF_6 auch noch Na_2UF_6 gefunden.

Das durch Zersetzung von NaUF_7 entstandene Na_2UF_8 scheint demnach eine aktivierte Form dieser Verbindung zu sein, die sich bei niedrigerer Temperatur zersetzt.

3. Experimenteller Teil

3.1 Fluorapparatur

Das Feinreinigen und Abmessen des Fluors, sowie die Abtrennung und Handhabung flüchtiger Metallhexafluoride erfolgte in einer Ganzmetall-Vakuumapparatur ähnlich der in der Literatur beschriebenen Version^{31,32}).

Alle Teile, die mit Fluor in Berührung kamen, waren aus Monel gefertigt, das Vakuumsystem aus Edelstahl. Die Ventile waren entweder Monel-Faltenbalgventile oder Hochdruckventile mit Teflonpackung.

Zur Erzeugung des Vakuums diente ein ölfreies Vakuumsystem. Als Vorvakuumpumpe wurde eine Sorptionspumpe oder bei größerem Gasanfall eine ölfreie Drehscheiberpumpe, die jeweils durch einen Absorptionsturm mit bei 105/110°C im Vakuum getrocknetem Natronkalk gegen Eindringen von Fluor geschützt waren, verwendet. Als Hochvakuumpumpe diente eine kombinierte Titanverdampfer- und Ionengetterpumpe ("Boostivacpumpe" der Fa. ULTEK), die gleichzeitig eine Messung des Drucks, sowie eine Lecksuche mit Edelgasen ermöglicht.

Das Fluor wurde in der Apparatur bevorzugt durch Kondensation mit flüssigem Stickstoff transportiert. Ebenso wurden die Metallhexafluoride durch fraktionierte Kondensation von überschüssigem Fluor abgetrennt und gereinigt.

3.2 Autoklav

An die Vakuumapparatur wurde ein Autoklav mit 50 ml Inhalt und einem Arbeitsbereich bis 400 kp/cm^2 und 500°C angeschlossen. Der Autoklav aus austenitischem Edelstahl mit einer starkwandigen Nickelauskleidung besaß einen selbstdichtenden Verschuß mit einem weichen Kupferdichtring. Dieser Verschuß war so konstruiert, daß er auch in einem Handschuhkasten mit kleinem Werkzeug leicht verschlossen und geöffnet werden konnte.

Der Experimentator wurde durch ein doppelwandiges Kupferschild, das mit Calciumfluoridsand gefüllt war, geschützt. Das Ventil des Autoklaven (Monelblockventil in Hochtemperaturausführung von Autoklav Engineers, Erie, Pa.) wurde fernbetätigt.

Die umzusetzenden Substanzen wurden in einen Nickel-tiegel eingewogen. Zur Erzeugung des gewünschten Fluordrucks wurde eine durch Druck-Volumen-Temperatur-Messung bestimmte Fluormenge in den Autoklav bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff einkondensiert. Nach dem Aufheizen stellte sich je nach Fluormenge der entsprechende Druck ein. Nach der Reaktion wurde das überschüssige Fluor langsam in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle von 1 Liter Inhalt abgeblasen und schließlich der fraktionierten Kondensation unterworfen. Der Nickeltiegel mit den Reaktionsprodukten, die meistens sehr hygroskopisch waren, wurden unter Spülung mit trockenem Stickstoff dem Autoklav entnommen.

3.3 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgten mit Hilfe einer Elektromikrowaage im Hochvakuum. Die überwiegend stark hygroskopischen Proben wurden unter Spülung mit trockenem Stickstoff in Platin- oder Nickel-tiegel eingefüllt und diese unter Spülung mit trockenem Stickstoff an die Waage gehängt. Das Gehänge reichte in ein Quarzrohr, das von außen mit einem elektrischen Röhrenofen beheizt wurde. Unmittelbar unterhalb des Tiegels befand sich die Meßstelle eines Thermoelements, das in einen zweiten umgekehrten Tiegel eingeklebt war und dessen EMK vorher mit einem anderen Thermoelement, das sich anstelle der Substanz im Wägetiegel befand, überprüft wurde. Sowohl die Waage als auch die Pumpe wurde durch eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff vor Metallhexafluoriddämpfen geschützt.

3.4 Röntgenbeugung und Absorptionsspektrometrie

Von allen Ausgangssubstanzen (die alle analysenrein waren) und den Reaktionsprodukten wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen angefertigt. Die Aufnahmen erfolgten mit Kupfer $K\alpha$ -Strahlung auf hochempfindlichem Röntgenfilm (AGFA-GEVAERT "Strukturix") in 114,6 mm Kammern mit feinen Loch- oder Schlitzblenden.

Die Absorptionsspektren der festen Substanzen sowie ihre Lösungen wurden mit einem CARY MODEL 14 Spektral-photometer aufgenommen. Die festen Proben wurden hierfür mit trockenem Polytetrafluoräthylenpulver zu dünnen Scheibchen gepreßt und in diffuser Transmission nach einem Vorschlag von H. SCHMIEDER, E. DORNBERGER und B. KANELLAKOPULOS³³⁾ vermessen (Fig. 2). In diesen Teflonscheibchen wurden die stark hygroskopischen Fluorokomplexe für einige

Stunden vor Luftfeuchtigkeit geschützt, während danach eine langsame Veränderung durch Hydrolyse beobachtet wurde.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. F. BAUMGÄRTNER danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit. Den Herren H. SCHMIEDER und E. DORNBERGER sei für die wertvollen Hinweise zur Herstellung der Teflonpresslinge hygroskopischer Substanzen für die Absorptionsspektrometrie gedankt.

4. Literaturverzeichnis

- 1) B.B. CUNNINGHAM, D.C. FEAY, M.A. ROLLIER
J.Am.Ch.Soc. 76 (1954) 3361 - 3
- 2) R. HOPPE, W. LIEBE
Z.anorg.Chem. 313 (1961) 221 - 7
- 3) L.B. ASPREY, T.K. KEENAN
J.Inorg.Nucl.Chem. 16 (1961) 260 - 2
- 4) L.B. ASPREY, J.S. COLEMAN, M.J. REISFELD
in "Lanthanide/Actinide Chemistry"
(P.R. FIELDS and T. MOELLER eds.)
Adv.Chem.Ser. 71 (1967) 122 - 6
(ACS Washington)
- 5) J. SORIANO, M. GIVON, J. SHAMIR
Inorg.Nucl.Chem. Letters 2 (1966) 13 - 14
- 6) L.B. ASPREY
in "Rare Earths Research"
(E.V. KLEBER ed.)
MacMillan Comp. (1961) 58 - 65
- 7) L.P. VARGA, L.B. ASPREY
Sixth Rare Earth Res.Conf., Gatlinburg 1967
CONF-670502 (1967) 259 - 70
- 8) R.A. PENNEMAN
private Mitteilung, Sept. 1970
- 9) H. MARTIN, A. ALBERS
Naturwiss. 33 (1946) 370

- 10) H. MARTIN, A. ALBERS, H.P.DUST
Z.anorg.Ch. 265 (1951) 128 - 38
- 11) R.E. WORTHINGTON
Report IGR-R/CA-200 (1957) 12 p.
- 12) F.E. MASSOTH, W.E. HENSEL
J.phys.Chem. 62 (1958) 479 - 81
- 13) G.I. CATHERS, M.R. BENNETT, R.L. JOLLEY
Ind.Eng.Chem. 50 (1958) 1709 - 10
- 14) I. SHEFT, H.H. HYMAN, R.M. ADAMS, J.J. KATZ
J.Am.Ch.Soc. 83 (1961) 291 - 4
- 15) I. PEKA
Coll. Czech. Chem. Com. 31 (1966) 4245 - 51
- 16) I.G. MALM, H. SELIG, S. SIEGEL
Inorg.Chem. 5 (1966) 130 - 2
- 17) N.S. NIKOLAEV, V.F. SUKHOVERHOV
Dokl.Akad.Nauk USSR 135 (1961) 621
- 18) B. VOLAVSEK
Croat.Chem. Acta 33 (1961) 181 - 6
- 19) S. KATZ
Inorg.Chem. 5 (1966) 666 - 8
- 20) I. PEKA, J. VACHUSKA
Coll. Czech. Chem. Com. 32 (1967) 426 - 30
- 21) N.S. NIKOLAEV, A.T. SADIKOVA
Atomn.energ. 25 (1968) 422 - 3

- 22) L. TREVORROW, T.I. GERDING, M.J. STEINDLER
Inorg.Chem. 7 (1968) 2226 - 9
- 23) S. KATZ, G.I. CATHERS
Nucl.Appl. 5 (1968) 5 - 10
- 24) I. RIHA
ANL - 7375 (1967) 54 - 6
- 25) I. RIHA, L. TREVORROW
ANL-7425 (1968) 52 - 5
- 26) V.N. PRUSAKOV, V.K. EZHOV, O.G. LEBEDEV, V.K. POPOV
Comptes Rendus 36. Congrès Int. Chim. Ind., Brussels
1966, (1968) 787
- 27) R.A. PENNEMAN, G.D. STURGEON, L.B. ASPREY
Inorg. Chem. 3 (1964) 126 - 9
- 28) W.H. ZACHARIASEN
Acta cryst. 16 (1963) 784 - 8
- 29) I. PEKA, L. SEDLÁKOVÁ, F. SÝKORA
Coll. Czech. Chem. Com. 31 (1966) 4449 - 52
- 30) W. RÜDORFF, H. LEUTNER
Ann. Chem. 632 (1960) 1
- 31) B. WEINSTOCK, J.G. MALM
J.Inorg.Nucl.Chem. 2 (1956) 380 - 94
- 32) D.F. SHRIVER
"The manipulation of air-sensitive compounds".
(McGRAW-HILL Book Comp., 1969) 136
- 33) H. SCHMIEDER, E. DORNBERGER, B. KANELLAKOPOULOS
Appl.Spectr. 24 (1970) 499

